



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 08 g 30/10  
C 08 g 53/14

Gesuchsnummer: 394/68  
Anmeldungsdatum: 11. Januar 1968, 18 Uhr  
Priorität: Grossbritannien, 13. Januar 1967 (1967/67)

Patent erteilt: 30. Juni 1971  
Patentschrift veröffentlicht: 13. August 1971

M

## HAUPTPATENT

Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag (Niederlande)

**Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden oder nicht brennbaren gehärteten Harzgegenständen und Überzügen**

Tette Jan Dijkstra, Delft (Niederlande) und Edward Jules Willem Vogelzang, Esher (Surrey, Grossbritannien), sind als Erfinder genannt worden

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden oder nicht brennbaren gehärteten Harzgegenständen und Überzügen insbesondere von Formkörpern, Laminaten, Imprägniermitteln und Beschichtungen.

Bei der kunststoffverarbeitenden Industrie besteht ein wachsendes Interesse an selbstlöschenden und nicht brennenden harzartigen Materialien, z. B. für Oberflächenbeschichtungen, Gusskörper, Formkörper und insbesondere für Lamine zur Verwendung bei elektrischen Ausrüstungen. Die hervorragenden physikalischen chemischen und elektrischen Eigenschaften von gehärteten Epoxydharzen haben diesen einen sicheren Platz in einer grossen Vielzahl von Anwendungsgebieten gesichert. Jedoch sind die gewöhnlichen Epoxydharze ebenso wie die meisten organischen Materialien entflammbar. Es ist daher vielfach versucht worden, die Flammfestigkeit dieser Harzklasse zu verbessern. Eines der am besten untersuchten Forschungsgebiete zur Verbesserung der Flammfestigkeit von Epoxydharzen war die Einlagerung von chlor- oder bromhaltigen Harzkomponenten, z. B. von einem halogenierten Härtungsmittel oder einem halogenierten Polyepoxyd. In den meisten Fällen haben jedoch derartige halogenierte Harze einen Abbau der thermischen Stabilität im Gebiet von 200 bis 250° C gezeigt und ausserdem eine Senkung der Erweichungstemperatur und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den nicht halogenierten Harzen.

Es wurde nun gefunden, dass eine Flammfestigkeit erreicht werden kann, indem man Form- und Überzugsmassen gemäss der Erfindung verwendet, die (1) ein Polyepoxyd mit durchschnittlich mehr als einer Epoxydgruppe pro Molekül und (2) feinverteilten roten Phosphor in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Polyepoxyds sowie ein Härtungsmittel enthalten. Eine hervorragende Flammfestigkeit kann

2

erreicht werden durch Verwendung von 4 bis 25, vorzugsweise von 6 bis 25 Gew.-Teilen feinverteiltem roten Phosphor pro 100 Gew.-Teilen des Polyepoxyds. Es wurde weiter gefunden, dass die thermischen und elektrischen Eigenschaften der gehärteten Produkte durch die Einlagerung des feinverteilten roten Phosphors nicht nachteilig beeinflusst werden. In einigen Fällen wurde gefunden, dass sogar die Wärmealterungseigenschaften verbessert wurden gegenüber Produkten ohne roten Phosphor, die in ähnlicher Weise gehärtet waren.

Der feinverteilte rote Phosphor wird vorzugsweise in stabilisierter Form verwendet; ein wirksamer Stabilisator ist Magnesiumoxyd, das z. B. auf den roten Phosphor gefällt werden kann.

Der bei den Form- und Überzugsmassen gemäss der Erfindung verwendete rote Phosphor liegt vorzugsweise im feinvermahlenden Zustand vor, z. B. in einem Vermahlungsgrad, wobei wenigstens 90 Gew.-% und vorzugsweise etwa 98 Gew.-% des roten Phosphors ein Sieb von 0,089 mm Maschenweite passiert. In einem derartigen Vermahlungsgrad liegt eine durchschnittliche Teilchengrösse von etwa 6 Mikron vor. Eine Masse, in der der rote Phosphor eine Teilchengrösse von bis zu 6 Mikron besitzt, kann durch Vermahlen einer Mischung aus einem Polyepoxyd und rotem Phosphor der genannten Teilchengrösse, z. B. über 12 bis 40 Stunden in einer Kugelmühle hergestellt werden.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Polyepoxyde sind Verbindungen mit durchschnittlich mehr als einer

30 Epoxydgruppe, d. h. einer Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ O \end{array}$  pro Molekül.

Die Anzahl der Epoxydgruppen, die im durchschnittlichen Molekül enthalten sind, wird erhalten durch Teilen des durchschnittlichen Molekulargewichts des Polyepoxyds durch das Epoxydäquivalentgewicht. Die Polyepoxyde können gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, aro-

matisch oder heterocyclisch sein und können Substituenten wie Halogenatome, Hydroxylgruppen und Äthergruppen enthalten; sie können monomer oder polymer sein.

Bevorzugte Polyepoxyde sind die Glycidylpolyäther von mehrwertigen Phenolen, wie von Novolacken, Resolen, Resorzin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Diphenylolalkane, vorzugsweise 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan. Glycidylpolyäther von mehrwertigen Phenolen können im allgemeinen durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit dem mehrwertigen Phenol in Gegenwart eines Alkalihydroxyds hergestellt werden. Das Molekulargewicht, das Epoxydäquivalentgewicht, der Erweichungspunkt und die Viskosität des Polyepoxyds hängen im allgemeinen vom Verhältnis des Epichlorhydrins zum mehrwertigen Phenol ab.

Bevorzugte Glycidylpolyäther sind die Glycidylpolyäther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 170 bis 300; diese Glycidylpolyäther sind gewöhnlich viskose Flüssigkeiten bis zu halbfesten Stoffen bei 25° C. Die Viskosität solcher Glycidylpolyäther kann durch Vermischen mit einer kleineren Menge, d. h. von 5 bis 20 Gew.-% eines flüssigen Monoepoxyds, wie Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, Stearyl-glycidyläther oder einem Glycidylester einer Monocarbonsäure, wie von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen pro Molekül gesenkt werden.

Andere bevorzugte Glycidyläther sind die Glycidylpolyäther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 300 bis 700; solche Glycidylpolyäther sind gewöhnlich feste Stoffe mit Erweichungspunkten oberhalb 25° C.

Andere Polyepoxyde sind Polyglycidyläther von aliphatischen Polyhydroxyverbindungen, wie Äthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit; Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und polymerisierte ungesättigte Fettsäuren; und Polyepoxyde, die durch Epoxydierung von Cyclohexenderivaten erhalten worden sind, wie die (3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl)-methylester von 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure. Mischungen der genannten Polyepoxyde oder Mischungen von Polyepoxyden und flüssigen Monoepoxyden können ebenfalls verwendet werden.

Im Fall der Verwendung eines festen Polyepoxyds kann der feinverteilte rote Phosphor mit dem geschmolzenen Harz vermischt werden, z. B. unter Rühren und die Mischung kann abgekühlt werden. Solche Massen aus festem Polyepoxyd mit dem darin dispergierten roten Phosphor können gelagert werden und sind für die Verwendung zur Herstellung flammfester Gegenstände gemäss der Erfindung fertig.

Die Massen aus einem Polyepoxyd und feinverteiltem roten Phosphor können zu harten, harzartigen Materialien durch Vermischen und Umsetzen mit einem Härtungsmittel für Epoxydharze umgewandelt werden. Geeignete Härtungsmittel sind Polycarbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Bemsteinsäureanhydrid und Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid wie Dodecenybernsteinsäureanhydrid. Das Mengenverhältnis von Polycarbonsäureanhydrid zu Polyepoxyd, ausgedrückt als das Verhältnis der

Säureäquivalenz zur Epoxydäquivalenz liegt im allgemeinen zwischen 0,8 und 2,3, vorzugsweise zwischen 1,1 und 1,17, z. B. bei der Verwendung von Phthalsäureanhydrid; Beschleuniger können zugegeben werden, wie tertiäre Amine, z. B. Benzyl-dimethylamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol, Sulfide und Mercaptane, organische Phosphine sowie Triphenylphosphin, Salze von tertiären Aminen, quaternären Ammoniumsalzen und Imidazole, z. B. 2-Äthyl-4-methylimidazol, 2-Methylimidazol, Imidazol, Benzimidazol und deren Salze. Die Beschleuniger werden gewöhnlich in Mengen von 0,1 bis 4 Gewichtsteilen pro 100 Gew.-Teilen Epoxydverbindung zugesetzt.

Andere brauchbare Härtungsmittel sind Aminoverbindungen mit wenigstens zwei Aminowasserstoffatomen pro Molekül. Beispiele sind aliphatische Amine wie Alkylendiamine, z. B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, N-Hydroxyäthyl-diäthylentriamin, Dicyandiamid; aromatische Amine wie 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, m-Phenylendiamin und Gemische von diesen aromatischen Aminen; Addukte von aromatischen Polyaminen mit Monoepoxyden; Cycloaliphatische Amine wie Bis(3-methyl-4-aminophenyl)-methan und Bis(4-aminocyclohexyl)-methan; Salze von Aminen und Monocarbonsäuren wie 2-Äthylhexancarbonsäuresalz von 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol; heterocyclische Amine wie N-Aminoäthyl-piperazin; Amide von Polycarbonsäuren mit einem Überschuss eines aliphatischen Amins, wie Aminoamide, die aus polymerisierten äthylenisch ungesättigten Fettsäuren und Äthylendiamin oder Äthylentriamin abgeleitet sind; Addukte von Polyepoxyden mit einem Überschuss aliphatischer Polyamine. Aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und heterocyclische Polyamine und Aminoamide werden im allgemeinen in Mengen verwendet, die ausreichen, um wenigstens ein Aminowasserstoffatom pro Epoxydgruppe des Polyepoxyds zur Verfügung zu stellen. Andere brauchbare Härtungsmittel sind Imidazolverbindungen wie 2-Äthyl-4-methylimidazol, 2-Methylimidazol, Imidazol, Benzimidazol, N-Alkylimidazol, N-Alkylbenzimidazol und deren Salze, wie Acetate, Lactate und Octoate.

Andere brauchbare Härtungsmittel sind Bortrifluorid und Addukte davon mit Aminen, Alkoholen und Äthern.

Das Härten mit Aminen und Aminoamiden als Härtungsmitteln kann beschleunigt werden durch Beschleuniger wie Phenole, Salicylsäure und Milchsäure, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-Teile pro 100 Gewichtsteile Epoxydverbindung verwendet werden.

Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Streckmittel, Füllmittel und Pigmente können ebenfalls zu den Form- und Überzugsmassen gemäss der Erfindung zugefügt werden. Ein besonders brauchbares Zusatzmittel ist ein feinverteiltes Siliciumdioxid, wie handelsüblich erhältliche Produkte unter den Handelsbezeichnungen «Aerosil» und «Cab-o-sil», die in Mengen von 1 bis 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyepoxyd verwendet werden können und dazu beitragen, den feinverteilten roten Phosphor suspendiert zu halten.

Die Temperatur und die Reaktionszeit für die Härtung hängen von der Wahl des Polyepoxyds und der Härtungskomponente ab. Die Härtung kann in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden, in Abhängigkeit von der Härtungskomponente und der angestrebten Anwendung. Mit aliphatischen Polyaminen kann

die Härtung bei Umgebungstemperatur, z. B. 15 bis 25° C oder bei erhöhter Temperatur zur Härtungsbeschleunigung durchgeführt werden. Mit Polycarbonsäureanhydriden kann gewöhnlich die Härtung bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 260° C bewirkt werden und mit aromatischen Aminen liegt die gewöhnlich gewählte Härtungstemperatur zwischen 100 und 200° C. Bei Massen, die ein Härtungsmittel enthalten, liegt der Gehalt an feinverteiltem roten Phosphor vorzugsweise zwischen 2,1 und 25, insbesondere zwischen 4 und 15 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyepoxyd und Härtungsmittel (oder dem teilweise oder vollständig gehärteten Reaktionsprodukt davon).

Die Form- und Überzugsmassen gemäss der Erfindung, die ein Härtungsmittel enthalten, können zur Herstellung von flammfesten, selbstverlöschenden oder nicht brennenden harzartigen Gegenständen verwendet werden durch Giessen oder Formpressen und Härtenlassen. Sie können ebenfalls zur Beschichtung einer Oberfläche verwendet werden, z. B. der Oberfläche eines Laminats, eines Gusskörpers oder eines Formkörpers mit einer selbstverlöschenden oder nicht brennenden Oberflächenbeschichtung. Sie können ebenfalls zur Herstellung von Laminaten durch Imprägnieren von Fasermaterialien, wie Glasfaser, Baumwolle, Rayon, Polyesterfaser, Polyacrylnitrilfaser oder Papier und Härtenlassen verwendet werden. Sie können vorzugsweise verwendet werden zur Herstellung von glasfaserverstärkten Gegenständen durch Imprägnieren von Strängen von Glasfaser, Matten oder Tuch und Härtenlassen. Massen, die feinverteilten roten Phosphor enthalten, wobei das Gemisch aus Polyepoxyd und Härtungsmittel flüssig ist, können auf das Glasfasermaterial durch Eintauchen, Verspritzen oder Aufstreichen und Härtenlassen unmittelbar nachdem die Masse in die gewünschte Form gebracht ist, aufgebracht werden.

Das Imprägnieren schafft ein Fasermaterial aus Glasfasersträngen, Matten oder Tuch und einer Masse aus Polyepoxyd, Härtungsmittel und feinverteiltem roten Phosphor. Dieses Fasermaterial kann in Form gebracht und unmittelbar anschliessend gehärtet werden. In Fällen, wenn ein latentes Härtungsmittel verwendet wird, d. h. ein Härtungsmittel, das nur bei erhöhter Temperatur voll aushärtet, können die Harzkomponenten in dem Fasermaterial teilweise gehärtet sein. Ein solches partiell gehärtetes Harz wird auch ein Harz der B-Stufe genannt; das harzartige Material darin ist noch in Lösungsmitteln löslich und schmelzbar. Ein derartiges Fasermaterial kann einige Zeit gelagert werden, bevor gegebenenfalls ein Laminat dadurch hergestellt wird, dass wenigstens ein solches Fasermaterial in die gewünschte Form gebracht und bei erhöhter Temperatur gehärtet wird.

Das Glasfasermaterial kann auch mit einer Masse imprägniert sein, die aus einem Polyepoxyd, einem latenten Härtungsmittel, feinverteiltem roten Phosphor und einem flüchtigen Lösungsmittel für das Polyepoxyd und das Härtungsmittel besteht, wonach das Lösungsmittel abgedampft wird; die Harzkomponenten können dann teilweise gehärtet werden. Imprägniertes Glasfasermaterial, das nach diesem Verfahren hergestellt ist, kann auch einige Zeit gelagert werden. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone, wie Aceton und Mischungen von Ketonen mit Dimethylformamid und mit aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol.

Entgegen den Erwartungen wird der feinverteilte rote Phosphor nicht merklich durch das Glasfasermate-

rial während des Imprägnierens ausgefiltert. Offenbar sind die Poren des Glasfasertuchs oder der Matten, die verwendet werden, zur Herstellung von Laminaten weit genug, den Durchgang des grössten Teils der Partikel des feinverteilten roten Phosphors zu erlauben. Wenn die Verwendung eines Glastuchs mit Poren von etwa 6 Mikron oder weniger beabsichtigt ist, kann der rote Phosphor leicht in die gewünschte extrafeine Form gebracht werden, z. B. durch Vermahlen eines Gemischs aus Lösungsmittel, Polyepoxyd, Härtungsmittel, das bei erhöhter Temperatur aktiv wird und feinverteiltem roten Phosphor, z. B. einem Vermahlungsgrad, bei dem 98 Gew.-% durch ein Sieb der Maschenweite 0,089 mm geht und wobei die durchschnittliche Teilchengrösse etwa 6 Mikron beträgt, in einer Kugelmühle während beispielsweise 12 bis 40 Stunden, z. B. während 24 Stunden oder 40 Stunden. In dieser Art kann die maximale Teilchengrösse leicht auf 6 Mikron (24 Stunden Kugelmühle) und sogar auf 2 Mikron (40 Stunden Kugelmühle) vermindert werden.

Es besteht auch nicht die Gefahr, dass der rote Phosphor während der Imprägnierung absackt, da die Bewegung der Masse, die zur Imprägnierung notwendig ist, für ausreichendes Rühren sorgt, damit der rote Phosphor in Suspension bleibt. Z. B. werden bei der Wickeltechnik Glasgespinste gewöhnlich mit grosser Geschwindigkeit durch einen Trog gezogen, der das Imprägnierungsgemisch enthält. Die toten Ecken des Trogs, in denen der rote Phosphor aussacken kann, würden auch die Gelierung des Gemisches aus Polyepoxyd und Härtungsmittel verursachen und schon aus diesem Grunde wird dies durch eine besondere Bauart des Trogs vermieden.

Gussstücke, Formgegenstände und Laminare, die ein gehärtetes harzartiges Material aus Polyepoxyd, Härtungsmittel und feinverteiltem roten Phosphor gemäss der Erfindung enthalten, können für elektrische Ausrüstungen verwendet werden, z. B. zur Herstellung gedruckter Schaltungen, die in komplizierten elektronischen Geräten wie Rechnern, verwendet werden können, wobei die Tendenz mehr und mehr Anschlüsse pro Oberflächeneinheit zusammenzupacken das Risiko einer Überlastung und gegebenenfalls einer Selbstentzündung erhöht, so dass ausschliesslich nicht brennende Komponenten dafür verwendet werden dürfen.

Die bekannte hohe Festigkeit eines glasfaserverstärkten Epoxydharzlaminate in Kombination mit den Flammfestigkeitseigenschaften, die der rote Phosphor einem solchen Laminat verleiht, kann zu unerwarteten Verwendungsarten führen. Z. B. kann der Erdwall, der einen grossen Lagertrank mit entflammbarer Flüssigkeit wie Benzin umgibt, damit das Benzin im Fall eines Lecks im Tank oder im Fall eines Feuers nicht ausläuft, dünner gemacht werden (und deshalb dessen Anlage billiger werden) bei gleicher Festigkeit, wenn die Innenseite des Walls mit einem glasfaserverstärkten Epoxydharzlaminate bedeckt werden kann. Dies ist andererseits nur möglich, wenn eine preiswerte flammfeste Epoxydharzmasse verwendet werden kann und hierbei kann die Verwendung des roten Phosphors die Lösung des Problems darstellen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Flammfestigkeitseigenschaften wurden nach dem ASTM-Verfahren D 635-63 bestimmt.

Die Spurfestigkeit (bestimmt gemäss VDE 0303) ist der Widerstand eines Isoliermaterials gegen die Bildung

einer Spur auf der Oberfläche für elektrische Ströme durch thermischen Abbau des Materials unter dem Einfluss eines Oberflächenstroms. In der verwendeten Standardmethode in den Beispielen werden 2 Elektroden im Abstand von 4 mm auf die Oberfläche gebracht und ein Wechselstrompotential von 380 V angewendet. Eine wässrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und ein oberflächenaktives Mittel werden auf die Oberfläche zwischen den Elektroden mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen pro 30 Sekunden aufgetropft. Die Anzahl der Tropfen, die für die Bildung eines Kurzschlusses erforderlich ist, wird aufgezeichnet: Wenn diese Zahl zwischen 1 und 10 liegt, wird der Spurwiderstand als KA 1 bezeichnet; wenn diese Zahl zwischen 11 und 100 liegt, wird der Widerstand als KA 2 bezeichnet; wenn nach 100 Tropfen kein Kurzschluss auftritt, wird der Widerstand als KA 3 bezeichnet; der Versuch wird dann abgebrochen und die Tiefe der Kerbe gemessen, die durch Abbau der Oberfläche entstanden ist: KA 3a bedeutet, dass die Kerbe tiefer als 2 mm ist, KA 3b bedeutet, dass die maximale Tiefe der Kerbe zwischen 1 und 2 liegt und KA 3c bedeutet, dass die maximale Tiefe der Kerbe weniger als 1 mm beträgt. KA 3c ist der höchste Grad an Spurwiderstand, der nach diesem Verfahren bestimmt werden kann.

Das in den Beispielen verwendete Polyepoxyd, das als «Polyäther A» bezeichnet wird, war ein handelsüblicher flüssiger Glycidylpolyäther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 370 und einem Epoxydäquivalentgewicht zwischen 182 und 194.

Polyepoxyd B ist ein Gemisch von 85 Gew.-% Polyäther A und 15 Gew.-% eines Gemischs von Glycidylestern von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen, wobei die Carboxylgruppe an tertiäre oder quaternäre Kohlenstoffatome gebunden ist; Polyepoxyd B hat eine Viskosität von 12 bis 18 Poisen bei 25° C und ein Epoxydäquivalentgewicht zwischen 185 und 205.

«Polyäther D» war ein fester Glycidylpolyäther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem Erweichungspunkt (bestimmt nach der Quecksilbermethode von Durran) zwischen 64 und 74° C und einem Epoxydäquivalentgewicht zwischen 450 und 500.

Weitere Abkürzungen und Verfahren, die in den Beispielen verwendet werden, sind im folgenden erläutert:

DDM	4,4'-Diamino-diphenyl-methan
P	fein verteilter roter Phosphor, stabilisiert mit etwa 0,3 Gew.-% $\text{MgO}$ ,
Siebanalyse:	
Rest auf Sieb	Gew.-%
0,4 mm	0,0
0,15 mm	0,1
0,10 mm	0,7
0,075 mm	1,2
Der Rest von 98 Gew.-% geht durch ein Sieb von 0,089 mm Maschenweite und besitzt 6 Mikron Durchschnittsteilchengröße, die kleinsten Teilchen messen 0,5 Mikron.	
HPA	Hexahydrophthalsäureanhydrid
M	2-Äthyl-4-methylimidazol
Dicy	Dicyandiamid
BEMA	Benzyl dimethylamin
MNA	Methyl-endomethylen-hexahydrophthalsäure-anhydrid
VST	Vicat Erweichungstemperatur (British Standard Method 2782-102 D)
Dielektrische Konstante ( $\epsilon$ )	ASTM-Verfahren D 150-54 T
Verlustfaktor ( $\text{tg } \delta$ )	

### Beispiel 1

Die in Tabelle I aufgeführten Massen wurden durch gründliches Mischen des Polyepoxyds, des Härtungsmittels und der anderen Komponenten bei 25 bis 35° C hergestellt. Giessstücke dieser Mischungen wurden 1 Stunde bei 100° C und anschließend 4 Stunden bei 150° C gehärtet, die Ausdehnungen der Gussstücke betrugen  $12,5 \times 1,25 \times 0,61$  cm.

Die Systeme sind von 1 bis 6 durchnummeriert und diese Nummern werden in den Tabellen II bis IV als Bezug verwendet, wo die Ergebnisse der Thermostabilität und der elektrischen Eigenschaften der Gussstücke angegeben sind.

Tabelle I

System				VST (° C)	Verlöschzeit (ASTM D 635-63)		
Nr.	Zusammensetzung	Gewichts- Verhältnis	P (Gew.-%)		Nach Behandlung		
					4 Stunden bei 150° C	1 Woche bei 150° C	4 Stunden bei 232° C
1	Polyäther A/DDM	100/27	—	161	40 Sek.	—	—
2	Polyäther A/DDM/Aerosil	100/27/2	—	160	40 Sek.	—	—
3	Polyäther A/DDM/Aerosil/P	100/27/2/10	7,2	161	1 Sek.	1 Sek.	7 Sek.
4	Polyäther A/HPA/M	100/80/1	—	135	9½ Min.	—	—
5	Polyäther A/HPA/M/Aerosil	100/80/1/2	—	136	9½ Min.	—	—
6	Polyäther A/HPA/M/Aerosil/P	100/80/1/2/20	9,8	135	2 Sek.	2 Sek.	2 Sek.

Es kann aus Tabelle I entnommen werden, dass der rote Phosphor eine hervorragende Flammfestigkeit den gehärteten Polyepoxydgiesslingen verleiht und dass

diese Flammfestigkeit im wesentlichen die gleiche bleibt, nachdem die Giesslinge hohen Temperaturen ausgesetzt waren.

Aus Tabelle II geht hervor, dass die Thermostabilität der phosphorhaltigen Giesslinge (Nr. 3 und 6) im

wesentlichen die gleiche ist wie diejenige ohne Verwendung von Phosphor.

*Tabelle II*  
*Gewichtsverlust der Giesslinge von Tabelle I*  
*nach Temperaturbehandlung*

System Nr.	Gewichtsverlust (Gew.-%) nach Behandlung		
	4 Stunden bei 150° C	1 Woche bei 150° C	4 Stunden bei 232° C
1	0,2	0,6	0,9
2	0,2	0,6	0,9
3	0,3	0,6	0,7
4	0,2	0,4	0,7
5	0,1	0,4	0,7
6	0,1	0,4	0,6

*Tabelle III*  
*Oberflächenausleckung, Widerstand von Oberfläche und Volumen der Giesslinge von Tabelle I*

System	Oberflächen- ausleckung VDE 0303	Spez. Oberflächenwiderstand (Ohm)		Spez. Volumenwiderstand (Ohm/cm)	
		bei 20° C	bei 50° C	bei 20° C	bei 50° C
1	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$3,4 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{15}$	$1,8 \times 10^{15}$
2	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$2,6 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{15}$
3	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$3,8 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{15}$
4	KA 3C	$8,0 \times 10^{14}$	$4,9 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{15}$
5	KA 3C	$4,9 \times 10^{14}$	$4,1 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$	$1,8 \times 10^{15}$
6	KA 3C	$8,0 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{14}$	$0,9 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{15}$

*Tabelle IV*  
*Dielektrische Konstante und Verlustfaktor der Giesslinge von Tabelle I*

System Nr.	Dielektrische Konstante						$T_g \delta \times 10^{-4}$					
	bei 20° C			bei 50° C			bei 20° C			bei 50° C		
	50 Hz	$10^3$ Hz	$10^6$ Hz	50 Hz	$10^3$ Hz	$10^6$ Hz	50 Hz	$10^3$ Hz	$10^6$ Hz	50 Hz	$10^3$ Hz	$10^6$ Hz
1	4,3	4,3	3,7	4,4	4,4	3,9	26	166	343	11	69	379
2	4,4	4,3	3,7	4,4	4,4	3,9	43	156	342	7	65	376
3	4,4	4,3	3,8	4,4	4,4	4,0	32	154	322	23	68	352
4	3,3	3,2	3,0	3,3	3,3	3,0	34	141	145	16	88	147
5	3,3	3,2	3,0	3,3	3,3	3,0	23	145	136	29	104	147
6	3,4	3,3	3,1	3,4	3,4	3,1	21	138	129	30	99	138

Es kann aus den Tabellen III und IV entnommen werden, dass das Einlagern von rotem Phosphor (Nr. 3 und 6) praktisch keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Epoxydharzsysteme hat.

#### *Beispiel 2*

Es wurden Giesslinge aus den in Tabelle V angegebenen Massen hergestellt nach dem Verfahren von

Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass die Systeme Nr. 3 und 4, die MNA enthielten, die folgenden Härtingszeiten besaßen: 1 Stunde bei 100° C + 17 Stunden bei 150° C + 15 Stunden bei 220° C. Die Werte für den Spürwiderstand der gehärteten Giesslinge sind in Tabelle V angegeben, die elektrischen Eigenschaften in Tabelle VI.

Tabelle V

System Nr.	Zusammensetzung	Gew.-Verhältnis	P Gew.-%	Spurenwiderstand
1	Polyepoxide B/HPA/BDM	100/80/1	—	KA 3c
2	Polyepoxide B/HPA/BDMA/P	100/80/1/20	10	KA 3c
3	Polyäther A/MNA/BDMA	100/90/1	—	KA 1
4	Polyäther A/MNA/BDMA/P	100/90/1/20	9,5	KA 1

Tabelle VI

Dielektrische Konstante und Verlustfaktor der Giesslinge von Tabelle V

System Nr.	Dielektrische Konstante							
	bei 20° C		bei 50° C		bei 100° C		bei 150° C	
	10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>6</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>6</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>6</sup> Hz	10 <sup>3</sup> Hz	10 <sup>6</sup> Hz
1	4,6	4,4	4,8	4,6	5,0	4,8	6,5	5,2
2	4,5	4,4	4,8	4,7	5,1	4,8	6,5	5,3
3	5,1	4,7	—	—	—	—	6,2	—
4	5,1	4,8	—	—	—	—	6,3	—
Verlustfaktor $\times 10^{-4}$ bei gleichen Temperaturen und gleicher Frequenz								
1	90	130	60	100	105	105	720	370
2	78	115	72	113	112	95	695	363
3	60	240	—	—	—	—	530	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—

## Beispiel 3

Es wurden Giesslinge, die feinverteilten roten Phosphor enthielten, mit Giesslingen verglichen, die aus Systemen mit halogenierten Verbindungen als flammhemmende Mittel hergestellt waren. Das Härtungsschema für alle Systeme betrug 1 Stunde bei 100° C + 4 Stunden bei 150° C. Die Systeme und Eigenschaften der Giesslinge sind in Tabelle VII angegeben.

TCPL ist beta-Trichlormethyl-beta-propiolacton  
 DER 542 ist der Diglycidyläther von 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.  
 HET ist 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo-(2.2.1)-5-hepten-2,3-dicarbonensäureanhydrid.

Tabelle VII

System			VST Halogen oder (° C) P-Gehalt (Gew.-%)	Verlöschungszeit	Gew.-Verlust % nach 4 Std. bei 232° C	
Nr.	Zusammensetzung	Verhältnis (Gew.-Teile)				
1	Polyäther A/DDM/TCPL	100/32,3/10,1	153	4,0 % Cl	5 Sekunden	15,9
2	Polyäther A/HPA/M/TCPL	100/80/1/20	116	5,6 % Cl	40 Sekunden	7,7
3	Polyäther A/HPA/HET/BDMA	100/58/38/1	130	11,0 % Cl	1½ Minuten	1,5
4	DER 542/DDM	100/13	170	39,8 % Br	0 Sekunden	*
5	DER 542/HPA/M	100/40/1	160	32,0 % Br	0 Sekunden	1,2
6	Polyäther A/DDM/Aerosil/P	100/27/2/10	161	7,2 % P	1 Sekunde	0,7
7	Polyäther A/HPA/M/Aerosol/P	100/80/1/2/20	135	9,8 % P	2 Sekunden	0,6

\* Giessling vollständig verkohlt

Es kann aus Tabelle VII entnommen werden, dass roten Phosphor enthaltende Giesslinge (Nr. 6 und 7) eine kürzere Verlöschungszeit als Giesslinge haben, die vergleichbare Mengen Chlor enthalten und weiterhin, dass die thermische Stabilität derjenigen der halogenhaltigen Systeme überlegen ist.

## Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt die hervorragende Flammfestigkeit, die mit rotem Phosphor bei Glasfaserlaminaten erhalten wird. Glastuch wurde mit einem geschmolzenen Gemisch aus Polyepoxyden und Härtungsmitteln imprägniert, die bei den Systemen Nr. 2 und 4 roten

Phosphor enthielten: verschiedene Lagen des imprägnierten Glastuchs wurden aufeinandergelegt, ausgequetscht zur Entfernung überschüssigen Imprägnierungsmittels und in einer Presse 1 Stunde bei 100° C und anschlies-

send 4 Stunden bei 150° C geformt, wobei Lamine der Grösse 12,5 × 1,25 × 0,31 cm entstanden.

Die Zusammensetzungen und die Verlöschungszeiten der Lamine sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII

Lamine von Beispiel 4

Nr.	System		Gew.-% bei Glas	Verlöschungszeit
	Zusammensetzung	Gew.-Verhältnis		
1	Polyäther A/DDM	100/27	72	39 Sekunden
2	Polyäther A/DDM/P	100/27/10	73	2 Sekunden
3	Polyepoxyd B/HPA/BDMA	100/80/1	71	53 Sekunden
4	Polyepoxyd B/HPA/BDMA/P	100/80/1/20	70	3 Sekunden

Tabelle VIII zeigt, dass Lamine, die roten Phosphor enthalten (Nr. 2 und 4) eine hervorragende Flammfestigkeit besitzen.

## Beispiel 5

Es wurden aus Vorimprägnierungen Lamine hergestellt, die verschiedene Mengen feinverteilten roten Phosphor enthielten.

Das Harzsystem (bestehend aus Polyäther D/Dicyl/BDMA im Gew.-Verhältnis 100/4/0.2) wurde in einem Gemisch von Dimethylformamid (20 Gew.-Teile) und Aceton (45 Gew.-Teile) gelöst. In dieser Lösung wurden verschiedene Mengen feinverteilter roter Phosphor suspendiert, wie in Tabelle IX angegeben. Glastuch wurde imprägniert mit diesen Gemischen, die Lösungsmittel durch Trocknen bei 130 bis 140° C verdampft und die trockenen Vorimprägnierungen 1 Stunde bei einer Temperatur von 170° C und einem Druck von 3,5 bis 14 kg/cm<sup>2</sup> verpresst. Die so hergestellten Lamine mit den Dimensionen 12,5 × 1,25 × 0,31 cm hatten die in Tabelle IX angegebenen Glasfasergehalte und Verlöschungszeiten.

Tabelle IX

System Nr.	P (Gew.-% auf Harzzubereitung)	P (Gew.-% auf Polyepoxid)	Glasfaser Gew.-%	Verlöschungszeit
1	—	—	78	39 Sek.
2	4	4,2	73	11 Sek.
3	6	6,2	76	3,5 Sek.
4	8	8,3	73	3 Sek.
5	10	10,4	67	2,5 Sek.

Gemäss den Bestimmungen nach NEMA für flammfeste Epoxydharzlaminate der Typen FR<sub>4</sub> und FR<sub>5</sub> auf Glastuchbasis für allgemeine Verwendungszwecke soll die Verlöschungszeit weniger als 15 Sekunden betragen. Tabelle IX zeigt, dass Lamine, die diesen Bestimmungen genügen, durch Einlagern von 4 bis 10 Gew.-% rotem Phosphor, bezogen auf das Gewicht der Harzkomponente, hergestellt werden können und dass mit 6 Gew.-% rotem Phosphor eine viel bessere Flammfestigkeit erreicht wird, als die Festsetzungen nach NEMA erfordern.

## PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden oder nicht brennbaren gehärteten Harzgegenständen und Überzügen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Masse, welche (1) ein Polyepoxyd mit durchschnittlich mehr als einer Epoxygruppe pro Molekül, (2) fein verteilten roten Phosphor in einer Menge von 2 bis 25 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Polyepoxyd und (3) ein Epoxydhärtungsmittel enthält, formt und giesst und dann aushärtet.

II. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch I zur Herstellung von glasfaserverstärkten gehärteten Harzgegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass man Glasfasermatten, Glasfaserstränge, Glasfasergewebe oder Glasfaservliesse mit der genannten Masse imprägniert und diese dann aushärtet.

III. Masse zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sie (1) ein Polyepoxyd mit durchschnittlich mehr als einer Epoxygruppe pro Molekül, (2) feinverteilten roten Phosphor in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyepoxyd und (3) ein Epoxydhärtungsmittel enthält.

## UNTERANSPRÜCHE

1. Anwendung nach Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, dass man das genannte Glasfasermaterial mit einer Masse imprägniert, die ein flüchtiges Lösungsmittel für das Epoxyd und das Härtungsmittel enthält, das Lösungsmittel verdampft und die Härtung durch Erwärmen einleitet.

2. Masse nach Patentanspruch III, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90 Gew.-% des roten Phosphors durch ein Sieb der Maschenweite 0,089 mm geht.

3. Masse nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der rote Phosphor eine Teilchengrösse von bis zu 6 Mikron besitzt.

4. Masse nach Patentanspruch III, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyepoxyd ein Glycidylpolyäther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ist.

5. Masse nach Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyepoxyd ein Glycidylpolyäther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem Epoxydäquivalentgewicht von 170 bis 300 ist.

6. Masse nach Unteranspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyepoxyd ein Glycidylpolyäther von

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem Epoxyd-äquivalentgewicht von 300 bis 700 ist.

Shell Internationale Research Maatschappij N. V.

Vertreter: Dériaz, Kirker & Cie, Genève

**Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:**

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.